

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : B01J 12/00, C09C 1/48, C01B 31/02, B01J 19/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/17908
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	18. August 1994 (18.08.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00321		(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1994 (04.02.94)			
(30) Prioritätsdaten: 93/01554 5. Februar 1993 (05.02.93) FR			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ARMINES [FR/FR]; 60, boulevard Saint-Michel, F-75272 Paris Cédex (FR). LONZA G + T A.G. [CH/CH]; CH-6743 Bodio (CH).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHWOB, Yvan [FR/FR]; Villa Melite, 14, allée du Parc St-Jean, F-06400 Cannes (FR).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Francis [FR/CH]; Küfermattstrasse 27, CH-5643 Sins (CH). FULCHERI, Laurent [FR/FR]; 10, route du Village, F-06650 Opio (FR). WILLEMEZ, Pierre [FR/FR]; 600B, avenue Georges- Pompidou, F-06110 Le Cannet (FR).			
(74) Anwälte: VON FÜNER, Alexander usw.; Marienhilfplatz 2 & 3, D-81541 München (DE).			

(54) Title: CONVERSION OF CARBON OR CARBONATED COMPOUNDS IN A PLASMA

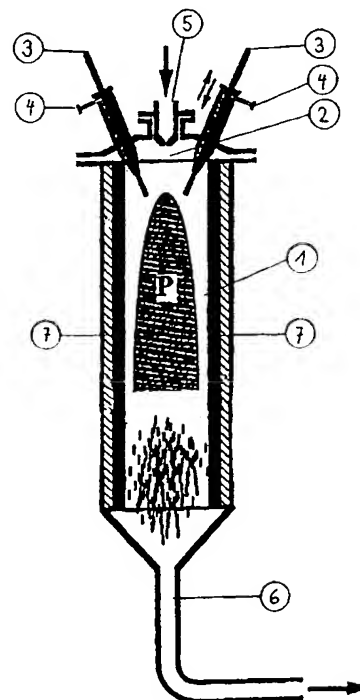
(54) Bezeichnung: UMWANDLUNG VON KOHLENSTOFF ODER KOHLENSTOFFHALTIGEN VERBINDUNGEN IM PLASMA

(57) Abstract

A process for converting carbon or carbonated compounds in a plasma into carbons having a defined nanostructure consists of a reaction chamber (1) whose head part (2) contains three electrodes (3), a plasma gas supply (4) and a carbon or carbonated compound supply. Also disclosed is a process for preparing carbons having a defined nanostructure.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine Vorrichtung zur Umwandlung von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma zu Kohlenstoffen mit definierter Nanostruktur beschrieben. Die Vorrichtung besteht aus einer Reaktionskammer (1), in dessen Kopfteil (2) drei Elektroden (3), eine Zufuhreinrichtung für das Plasmagas (4) und eine Zufuhreinrichtung für Kohlenstoff oder die kohlenstoffhaltige Verbindung vorgesehen ist. Im weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffen mit definierter Nanostruktur beschrieben.



# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## UMWANDLUNG VON KOHLENSTOFF ODER KOHLENSTOFFHALTIGEN VERBINDUNGEN IM PLASMA

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma zu Kohlenstoffen mit definierter Nanostruktur.

Die Herstellung von Kohlenstoff z. B. Russen aus Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen wie z. B. aus Kohlenwasserstoffen im Plasma ist bekannt.

So befassen sich z. B. die DD-Patentschriften 292 920, 276 098 und 211 457 mit der Herstellung von Russ durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen z. B. Methan im Wasserstoffplasma. Die Spaltung erfolgt in einem sogenannten Plasmatron (Figur siehe DD-Patentschrift DD 211 457) worin ein auf 3500 bis 4000 K erhitzter Wasserstoff-Plasmastrahl den eingedüsten Kohlenwasserstoff spaltet.

Diese Vorrichtung kann als Standardvorrichtung für die plasmachemische Herstellung von Russen aus Kohlenwasserstoffen bezeichnet werden. Die genannte Vorrichtung und die damit verbundenen Verfahren sind folglich durchaus geeignet die üblichen Kohlenstoffe wie Russe in der vernünftiger Qualität zu produzieren. Die mit der bekannten Methode herstellbaren Kohlenstoffe, insbesondere die Russe, bestehen, wie die heutigen Erkenntnisse zeigen, aber nicht aus einheitlichen Strukturen sondern offenbaren sich als eine breite Verteilung verschiedener Kohlenstoffpartikeln mit deutlich unterschiedlicher Nanostruktur (dargestellt in Fig. 4 als Partikelzahl in Funktionen des Schichtebenenabstands  $c/2$  in pm).

Die anwendungstechnischen Eigenschaften, eines z. B. nach dem Stand der Technik hergestellten Russes, resultieren folglich auch aus einem Durchschnitt der Eigenschaften der unterschiedlichen Partikel. Dies ist insofern unbefriedigend, da besondere Eigenschaften von Kohlenstoffpartikeln mit definierter Nanostruktur bisher nicht zugänglich sind.

Eine gezielte Herstellung von solchen Kohlenstoffen mit einer engen Verteilung von Kohlenstoffpartikeln, d. h. mit definierter Nanostruktur, ist hingegen mit den bekannten Vorrichtungen aus dem Stand der Technik nicht realisierbar, da es nicht gelingt eine kontrollierbare und homogene Plasmazone herzustellen.

Es bestand daher die Aufgabe eine Vorrichtung zu entwickeln, die es gestattet sehr exakt kontrollierbare Plasmabedingungen herzustellen. Desweiteren bestand die Aufgabe darin, mit Hilfe der Vorrichtung, ein Verfahren zu entwickeln, das gestattet Kohlenstoffe mit definierter Nanostruktur herzustellen.

Die Aufgabe konnte erfindungsgemäss gelöst werden mit der Vorrichtung gemäss Anspruch 1 sowie mit einem entsprechenden Verfahren gemäss Anspruch 9.

Beschreibung der Figuren:

- Fig. 1 zeigt eine erste Ausführungsform der Vorrichtung. Von den drei vorhandenen Elektroden sind lediglich zwei dargestellt.
- Fig. 2 zeigt eine zweite Ausführungsform der Vorrichtung mit einer Zufuhreinrichtung zum raschen Abkühlen des gebildeten Kohlenstoffs.
- Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt des Kopfteils der Vorrichtung. Von den drei vorhandenen Elektroden sind zwei dargestellt.
- Fig. 4 zeigt Verteilungskurven, die die Partikelzahl in Funktion des Schichtebenenabstands  $c/2$  für Kohlenstoffe aus dem Stand der Technik darstellen (G = Graphit, A = Acetylenruss, C = Russ).
- Fig. 5 zeigt Verteilungskurven entsprechend Fig. 4, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Kohlenstoffe mit definierter Nanostruktur darstellen. G = Graphit, A' = Acetylenruss, C', C'' = Russe.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung besteht gemäss Anspruch 1 aus einer hitzebeständig und wärmeisolierend ausgekleideten Reaktionskammer 1 in dessen Kopfteil 2

- drei Elektroden 3 winklig zur Achse der Vorrichtung, so angeordnet sind, dass die verlängerten Achsen einen Schnittpunkt im oberen Teil der Reaktionskammer 1 bilden,
- eine Zufuhreinrichtung für das Plasmagas 4 so vorgesehen ist, dass das Plasmagas unmittelbar zu den Elektroden 3 geleitet wird,
- eine Zufuhreinrichtung für den Kohlenstoff oder die kohlenstoffhaltige Verbindung 5 so angeordnet ist, dass eine zielgerichtete Zufuhr in die zwischen den Elektroden 3 gebildete Plasmazone P ermöglicht wird und

in dessen Fussteil der Produktauslass 6 vorgesehen ist.

Die Reaktionskammer 1 ist zweckmässig zylinderförmig ausgelegt. Die Isolation 7 der Wände der Reaktionskammer besteht von Vorteil aus Graphit und gegebenenfalls einer zusätzlichen Keramikschicht. Es kann desweiteren eine nicht näher dargestellte, zusätzliche flüssigkeitsgekühlte Doppelwandung vorgesehen werden.

Die im Kopfteil angeordneten drei Elektroden verfügen über einen Wechselspannungsanschluss von zweckmässig 50 bis 400 V. Sie sind zweckmässig in gleichmässigem Abstand ( $120^\circ$ ) verteilt und weisen von Vorteil einen Winkel zur Senkrechtachse der Vorrichtung von zweckmässig  $15^\circ$  -  $90^\circ$ , vorzugsweise von ca.  $60^\circ$  auf. Damit ist garantiert, dass die verlängerten Elektrodenachsen einen imaginären Schnittpunkt im oberen Teil der Reaktionskammer bilden.

Die Elektroden sind über eine geeignete Steuereinheit vorzugsweise individuell in ihrer Achsrichtung stufenlos verstellbar. Dies ist insbesondere darum wichtig, da zur Zündung des Lichtbogens die Elektroden angenähert werden und unmittelbar nach erfolgter Zündung so positioniert werden, dass die gewünschte stabile und homogene Plasmazone erhalten wird. Dem Abbrand der Elektroden entsprechend, werden die Elektroden automatisch nachjustiert. Als Elektrodenmaterial wird Kohlenstoff oder Graphit vorzugsweise Graphit verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zufuhr des Plasmagases 4 gemäss Fig. 3 durch eine, die Elektroden 3 umschliessendes Mantelrohr 10 bewerkstelligt. Dieses Mantelrohr 10 umschliesst die Elektroden 3 so grosszügig, dass ein zylindrischer Zwischenraum 11 zwischen Mantelrohr 10 und Elektrode 3 für die Zufuhr des Plasmagases zur Verfügung steht. Von Vorteil endet dieses Mantelrohr 10, gegebenenfalls leicht abgeschrägt zur Elektrode hin, in einem solchen Abstand vor der Elektrodenspitze 12, dass deren Funktion nicht beeinträchtigt wird. Diese Einrichtung gestattet eine optimale Zufuhr des Plasmagases zu den Elektroden.

Die Zufuhreinrichtung für den Kohlenstoff oder die kohlenstoffhaltige Verbindung 5 kann zweckmässig so ausgelegt werden, dass Stoffe in allen Aggregatzuständen zugeführt werden können. Selbstverständlich sind aber auch alle üblichen Zufuhreinrichtungen für ausschliesslich gasförmige, flüssige oder für feste Ausgangsstoffe einsetzbar.

Wichtig ist, dass die Zufuhreinrichtung 5 erlaubt die Ausgangsstoffe zielgerichtet und fein verteilt in die Plasmazone P einzubringen. Sie wird deshalb von Vorteil zentral im Kopfteil 2 der erfindungsgemässen Vorrichtung vorgesehen.

Abhängig von den gewählten Plasmabedingungen und folglich abhängig vom gebildeten Kohlenstoff, ist eine schnelle oder eine langsame Abkühlung vorzusehen.

Entsprechend kann im unteren Teil der Reaktionskammer und / oder der Reaktionskammer anschliessend eine oder mehrere Kühleinrichtungen angeordnet werden.

So kann in einer speziellen Ausführungsform gemäss Fig. 2 zwischen oberem und unterem Teil der Reaktionskammer 1 zweckmässig unterhalb der Plasmazone P eine Zufuhreinrichtung 8 für ein Mittel zum raschen Abkühlen (Quenchmittel) des gebildeten Kohlenstoffs vorgesehen werden. Diese Zufuhreinrichtung ist zweckmässig als Düse ausgestattet, die gestattet ein flüssiges oder gasförmiges Quenchmittel fein in die Reaktionskammer 1 zu sprühen.

Alternativ oder zusätzlich kann auch der untere Teil der Reaktionskammer 1 mit einem flüssigkeitsgekühlten Mantel 9 ausgestattet sein, der eine zusätzliche Wärmeabführung erlaubt. Wiederum in einer weiteren speziellen, allerdings nicht näher dargestellten Ausführungsform, kann der Reaktionskammer 1 anschliessend eine separate Kühleinrichtung z. B. in Form von Wärmetauschern angeordnet sein, die gegebenenfalls auch mit einem Quenchmittel gespiesen werden können.

Der gebildete Kohlenstoff kann schliesslich über eine für Kohlenstoff übliche, nicht näher dargestellte, Separationseinrichtung abgetrennt werden. Von Vorteil besteht die Separationseinrichtung aus einem temperaturbeständigen Material. Bewährt haben sich deshalb z. B. Glassfritten, Keramikfilter oder Filter aus Kohlenstoffasermaterial oder PTFE.

Bei der Herstellung von Fullerenen kann die Separation auf bekannte Weise durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen.

Nicht näher dargestellt ist im weiteren eine zentrale Steuerungseinheit, die gestattet z. B. die Elektrodenpositionierung, die Energiezufuhr, die Zufuhr des Plasmagases, die Zufuhr des Kohlenstoffs oder des kohlenstoffhaltigen Mittels und gegebenenfalls des Quenchmittels zentral zu erfassen und zu beeinflussen.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung hat einen Wirkungsgrad in der Grössenordnung von über 90% und ist damit auch vom wirtschaftlichen Standpunkt her den Vorrichtungen aus dem Stand der Technik (DD 292 920, 80%) weit überlegen.

Gegenstand der Erfindung ist im weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffen mit definierter Nanostruktur mit Hilfe der vorstehend dargestellten erfindungsgemässen Vorrichtung.

Zur Erzeugung des Plasmas ist erfindungsgemäss ein Plasmagas Voraussetzung. Als Plasmagase können grundsätzlich alle im Stand der Technik bekannten Gase wie z. B. Wasserstoff, Stickstoff oder die Edelgase Helium, Neon oder Argon verwendet werden. Bevorzugtes Plasmagas ist Wasserstoff.

Zur Umwandlung im Plasma sind Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltige Verbindungen geeignet, wobei auch Mischungen der genannten Ausgangsstoffe durchaus eingesetzt werden können.

Unter Kohlenstoff werden Russe oder Graphite verstanden, deren Nanostruktur unbefriedigend ist und deshalb durch den erfindungsgemässen Plasmaprozess eine Qualitätssteigerung erfahren sollen.

Unter kohlenstoffhaltigen Verbindungen werden gasförmige, flüssige oder feste gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verstanden. Beispielhaft seien die Alkane oder Alkene mit 1 bis 20 C-Atomen wie Methan, Ethan, Ethylen oder Butadien oder die Aromaten Benzol, Styrol, Naphthalin oder Anthracen genannt. Ebenfalls geeignet sind Polymere von aliphatischen oder aromatischen Olefinen so z. B. das Polyethylen, Polypropylen oder das Polystyrol.

Zweckmässig wird so vorgegangen, dass zunächst das Plasmagas durch die entsprechende Zufuhreinrichtung 4 zu den Elektroden 3 geleitet wird, die Elektroden 3 darauf zur Zündung des Lichtbogens in Kontakt gebracht werden und nach erfolgter Zündung in die gewünschte Position zurückgefahren werden. Zur Erhaltung der Stabilität des Lichtbogens und somit zur Erhaltung einer gleichmässigen Plasmazone P werden die Elektroden ihrem Abbrand / Verbrauch entsprechend automatisch nachjustiert.

Entscheidend für eine gezielte Herstellung von Kohlenstoffen mit definierter Nanostruktur ist eine sehr präzise Einstellung der jeweils unterschiedlichen Plasmabedingungen insbesondere der Plasmatemperatur.

Die Plasmatemperatur ist in der Regel nicht direkt messbar, kann aber im wesentlichen über die zugeführte Energie und die Zufuhrmenge des Kohlenstoffs oder der kohlenstoffhaltigen Verbindung genau berechnet und entsprechend gesteuert werden.

Die zugeführte Energie ihrerseits ist abhängig von der jeweiligen Bildungsenthalpie des Ausgangsproduktes und der Zufuhrmenge des Plasmagases und kann folglich auch nach bekannten physikalisch-chemischen Methoden exakt bestimmt werden.

Üblicherweise bewegt sich die zugeführte Energie im Bereich von 40 kW/h bis 150 kW/h bevorzugt zwischen 50 kW/h bis 100 kW/h.

Die genannten Ausgangsverbindungen werden über die Zufuhreinrichtung 5 zweckmässig zentral in die Plasmazone verteilt.

Für die Herstellung eines Graphits mit definierter Nanostruktur ist eine Plasmatemperatur im Bereich von 3000 - 3500°C Voraussetzung.

Für die Herstellung eines Acetylenrusses mit definierter Nanostruktur ist eine Plasmatemperatur im Bereich von 2000 - 3000°C notwendig und zur Herstellung eines Russes mit definierter Nanostruktur benötigt man eine Plasmatemperatur von 1200 - 2000°C. Die Bildung von Fullerenen erfolgt schliesslich bei Temperaturen im Bereich von 3500 - 4500°C.

Dem gebildeten Produkt entsprechend, ist für die Kühlung eine der genannten Kühleinrichtungen vorgesehen.

So sollte für einen Acetylenruss oder einen Russ eine Kühlrate von 800 K/s bis 1500 K/s, für Fullerene eine Kühlrate von 1000 K/s bis 2500 K/s angewendet werden.

Für Graphit sind in der Regel keine speziellen Kühlmassnahmen notwendig, da die sich zwangsläufig ergebende Abkühlung im unteren Teil der Reaktionskammer und bei der Austragung ausreichend ist.

Der bei der Plasmareaktion gebildete Wasserstoff wird von Vorteil aufgefangen und z. B., nach entsprechender Vorkühlung, als Kühlmittel wiederverwendet.

Wie in Fig. 2 dargestellt, kann die Kühlung z. B. so erfolgen, dass ein vorgekühltes Inertgas wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff über die z. B. als Düsen ausgestattete Zufuhreinrichtung 8 unterhalb der Plasmazone P eingebracht wird, worauf der gebildete Kohlenstoff einer sehr raschen Kühlung (Quenchung) unterworfen wird.

Als Inertgas wird in diesem Zusammenhang bevorzugt der bei der Plasmareaktion gebildete und darauf recycelte Wasserstoff eingesetzt.

Die Verweilzeit der gebildeten Kohlenstoffe in der Reaktionskammer beträgt ungefähr 2 bis 10 s.

Nach erfolgter Abkühlung kann der gebildete Kohlenstoff auf fachmännisch übliche Weise in der genannten Separationsvorrichtung aufbereitet und danach seiner weiteren Verwendung zugeführt werden.



- 7 -

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Kohlenstoffe mit definierter Nanostruktur sind nicht bekannt und daher ebenfalls Bestandteil der Erfindung. Entsprechend zeichnen sich diese Kohlenstoffe aus durch eine enge Verteilung von Kohlenstoffpartikeln mit definierter Nanostruktur (dargestellt in Fig. 5 als Partikelzahl in Funktion des Schichtebenenabstands). Deutlich gemacht wird die Breite der Verteilung der Kohlenstoffpartikel durch die Berechnung der Standardabweichung.

Beispiele:

In den folgenden Beispielen wird eine Vorrichtung im wesentlichen gemäss Fig. 2 eingesetzt (Durchmesser Reaktionskammer 50 cm, Höhe der Reaktionskammer 200 cm). Die Vorrichtung wurde so gesteuert, dass in der Plasmazone eine Leistung von 50 kW (L1) bzw. 100 kW (L2) zur Verfügung stand. Der Wirkungsgrad der Anlage betrug 92% (L1) und 96% (L2).

Als Plasmagas wurde Wasserstoff verwendet.

Der gebildete Wasserstoff wurde recycelt.

Tabelle 1 gibt die Verfahrensparameter für die durchgeführten Umsetzungen wieder.

Tabelle 2 enthält die Charakterisierung der erhaltenen Produkte.

Tabelle 1

Bsp.	Ausgangs- produkt	Leistung	Zufuhr- mengen Nm <sup>3</sup> /h • kg/h	Plasma- Temperatur °C	Kühlrate K/s	Produkt
1	Methan	L1	37.2	2500	1000	4.5 kg/h Acetylenruss
2	Methan	L1	52	1500	900	7.2 kg/h Russ
3	Methan	L1	61	1500	900	8.1 kg/h Russ
4	Methan	L2	17.2	2600	1000	9 kg/h Acetylenruss
5	Methan	L2	37.2	1500	800	20 kg/h Russ
6	Methan	L2	8	3500	2500	4.2 kg/h Russ (Gehalt 8% Fullerene)
7	Ethylen	L2	25	2600	1200	27 kg/h Acetylenruss
8	Butadien	L2	15.2	2600	900	33 kg/h Acetylenruss
9	Butadien	L2	56	1500	800	124 kg/h Russ
10	Benzol	L2	*43	2600	1000	40 kg/h Acetylenruss
11	Polyethylen <sup>1</sup>	L2	*17.4	2600	1100	14.9 kg/h Acetylenruss
12	Graphit	L2	*2	4000	2500	2 kg/h Russ (Gehalt 12% Fullerene)

<sup>1</sup> LACQTENE-2110-MN50 (ATOCHEM)

Tabelle 2

Beispiel	Kurvenzuordnung Fig. 5	mittl. Schichten- ebenenabst. $c/2$ (nm)	Standardabweichung
A (Fig. 4, Vergl.)		342	8
C (Fig. 4, Vergl.)		354	15
1	A'	342	6
2	C'	354	5
3	C''	360	6
4	A'	342	5
5	C'	357	6
6	- Fullerene -	-	-
7	A'	340	5
8	A'	341	4
9	C'	356	5
10	A'	346	4
11	A'	343	6
12	- Fullerene	-	-

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Umwandlung von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma bestehend aus einer hitzebeständig und wärmeisolierend ausgekleideten Reaktionskammer 1 dessen Kopfteil 2
  - drei Elektroden 3 winklig zur Achse der Vorrichtung, so angeordnet sind, dass die verlängerten Achsen der Elektroden 3 einen Schnittpunkt im oberen Teil der Reaktionskammer 1 bilden,
  - eine Zufuhreinrichtung für das Plasmagas 4 so vorgesehen ist, dass das Plasmagas unmittelbar zu den Elektroden 3 geleitet wird,
  - eine Zufuhreinrichtung für den Kohlenstoff oder die kohlenstoffhaltige Verbindung 5 so angeordnet ist, dass eine zielgerichtete Zufuhr in die zwischen den Elektroden 3 gebildete Plasmazone P ermöglicht wird undin dessen Fussteil der Produktauslass 6 vorgesehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden 3 individuell in der Richtung ihrer Achse stufenlos verstellbar angeordnet sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden 3 aus Graphit bestehen.
4. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zufuhreinrichtung für das Plasmagas 4 aus einem, die Elektroden 3 umschliessenden, bis kurz vor die Elektrodenspitze 12 reichenden, Mantelrohr 10 besteht, wobei die Zufuhr des Plasmagases durch den zylinderförmigen Zwischenraum 11 zwischen Elektroden 3 und Mantelrohr 10 erfolgt.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im unteren Teil der Reaktionskammer 1 und / oder dem unteren Teil der Reaktionskammer 1 anschliessend eine oder mehrere Kühleinrichtungen angeordnet sind, die gegebenenfalls mit einem Mittel zum raschen Abkühlen des gebildeten Kohlenstoffs gespiesen werden.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen oberem und unterem Teil der Reaktionskammer 1 eine Zufuhreinrichtung 8 für ein Mittel zum raschen Abkühlen des gebildeten Kohlenstoffs vorgesehen ist.

11 -

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der untere Teil der Reaktionskammer mit einem flüssigkeitskühlenden Mantel 9 ausgestattet ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine Einrichtung zur Separierung des gebildeten Kohlenstoffs angeordnet ist.
9. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffen mit definierter Nanostruktur, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoff und / oder kohlenstoffhaltige Verbindungen bei Plasmabedingungen in einer Vorrichtung gemäss den Patentansprüchen 1 bis 8 umgewandelt werden.
10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas Wasserstoff, Stickstoff oder ein Edelgas eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoff eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Umwandlung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildete Wasserstoff recycelt und gegebenenfalls als Mittel zum raschen Abkühlen wieder in den Prozess geführt wird.
13. Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltige Verbindungen gasförmige, flüssige oder feste aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Polymere von aliphatischen oder aromatischen Olefinen eingesetzt werden.
14. Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 13 zur Herstellung eines Graphits mit definierter Nanostruktur, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmatemperatur im Bereich von 3000 - 3500°C eingestellt wird.
15. Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 13 zur Herstellung eines Acetylenrusses mit definierter Nanostruktur, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmatemperatur im Bereich von 2000 - 3000°C eingestellt wird.

- 12 -

16. Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 13 zur Herstellung eines Russes mit definierter Nanostruktur, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmatemperatur im Bereich von 1200 - 2000°C eingestellt wird.
17. Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 13 zur Herstellung von Fullerenen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmatemperatur im Bereich von 3500 - 4500°C eingestellt wird.
18. Kohlenstoffe mit definierter Nanostruktur erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Patentansprüche 9 bis 17.

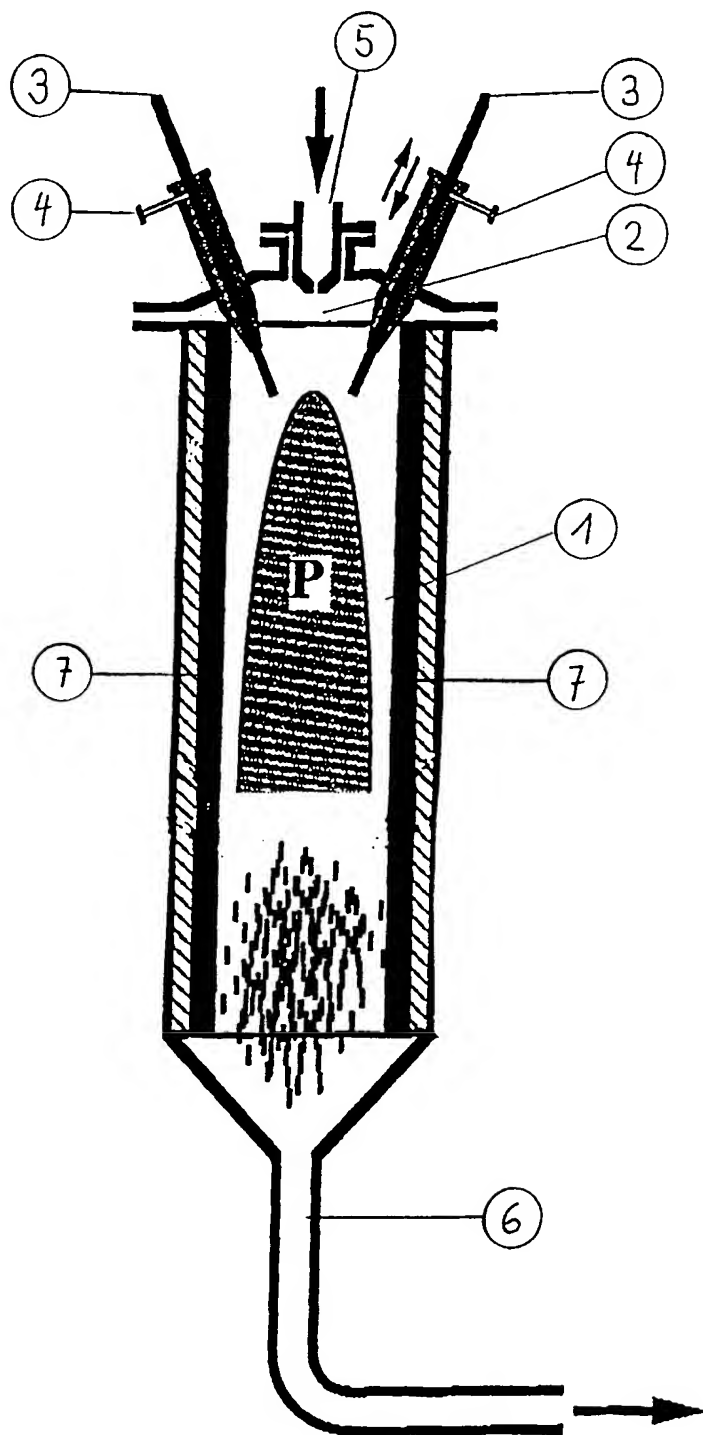
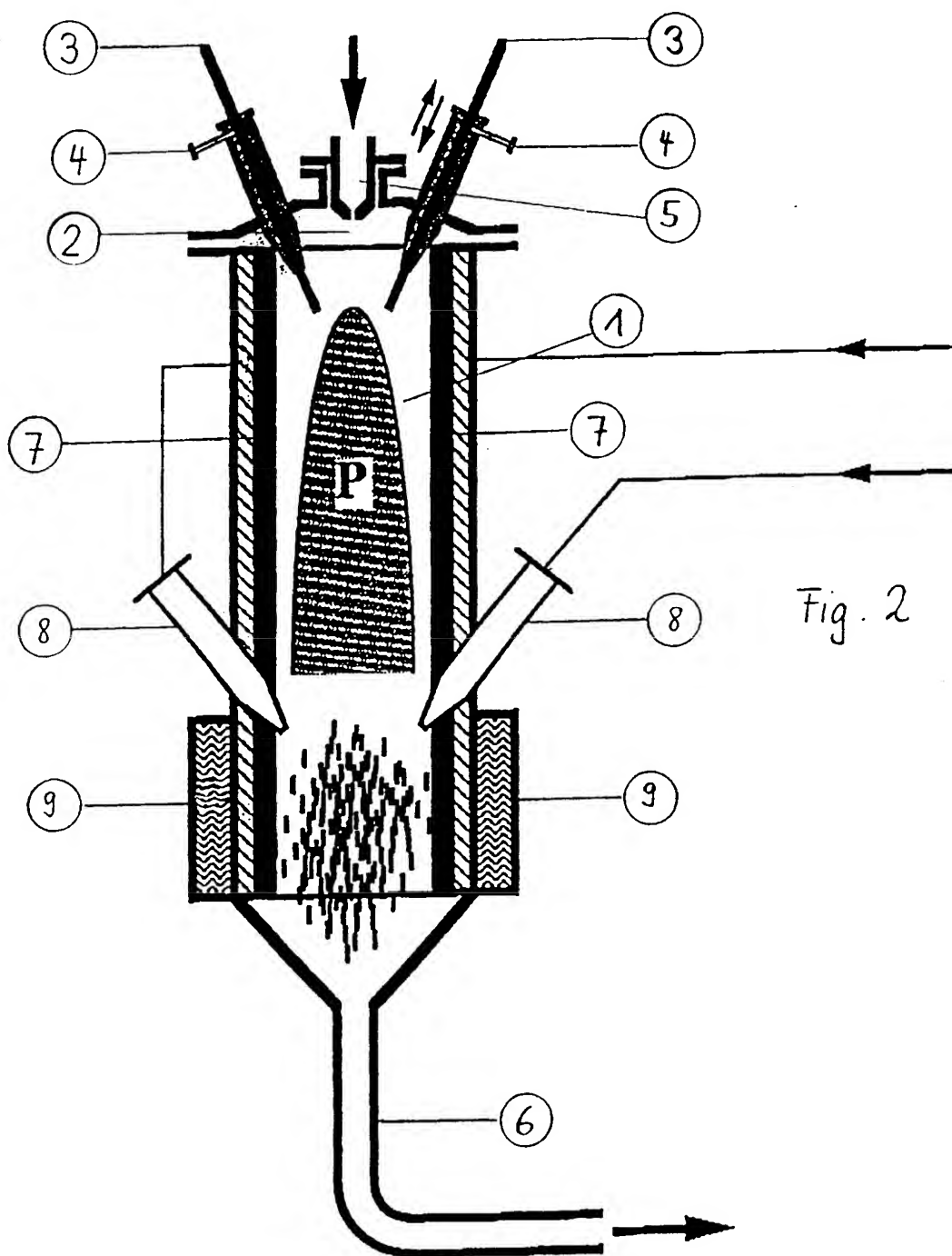


Fig. 1





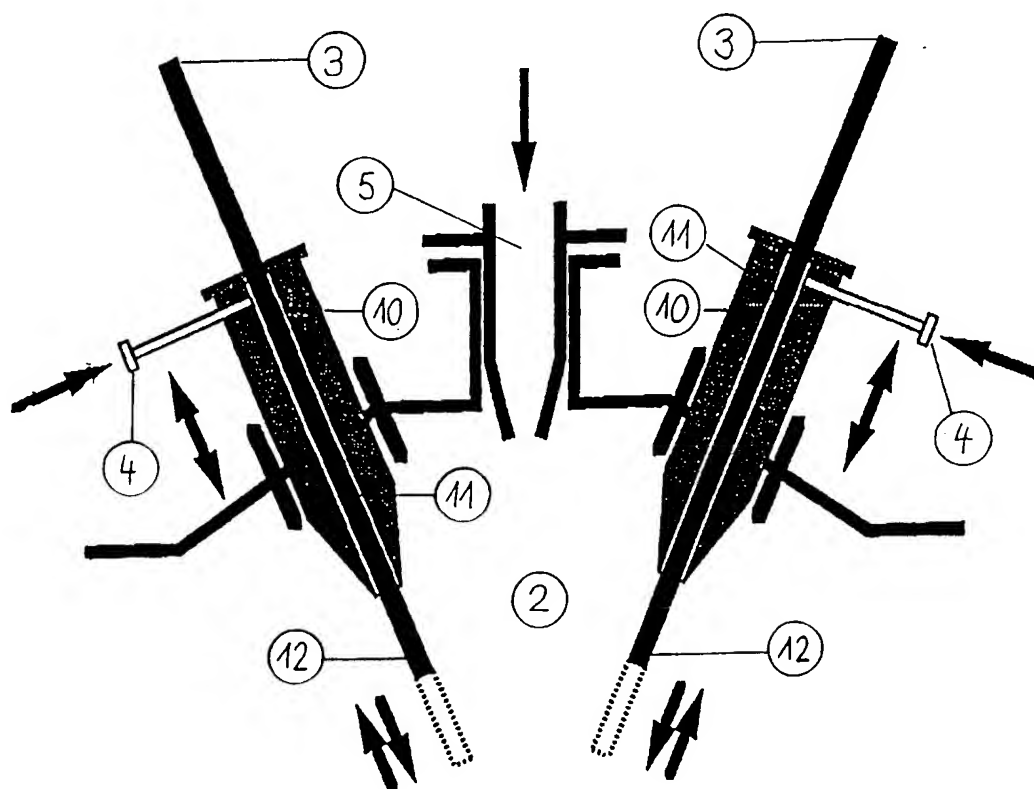


Fig. 3

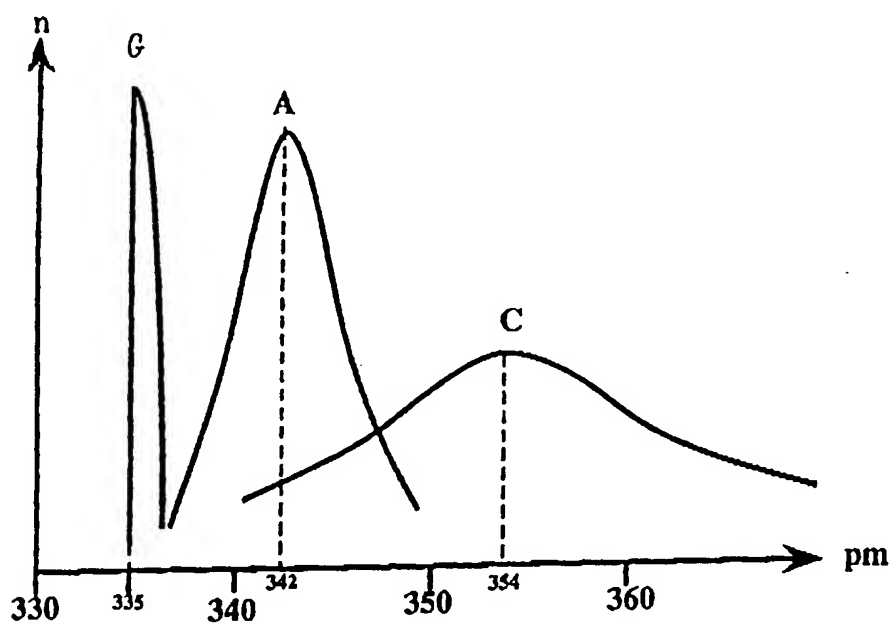


Fig. 4

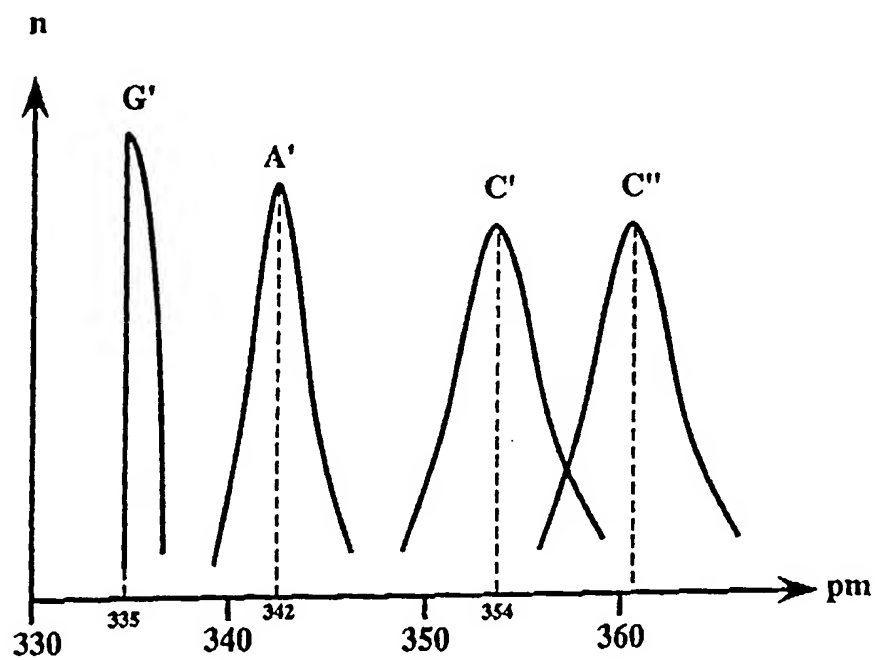


Fig. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/00321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 B01J12/00 C09C1/48 C01B31/02 B01J19/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C09C C01B B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,86 02024 (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 10 April 1986 see page 22, line 19 - line 30; claims 1-3; figure 3 ---	1
A	DD,A,292 920 (VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT) 14 August 1991 cited in the application see claims 1,3-5 see page 2, second paragraph of description of the invention see example 1 ---	1,4-7, 9-11
A	DD,A,276 098 (VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT) 14 February 1990 cited in the application see page 2, last paragraph - page 3, line 1 ---	1,9-11, 13-15,17
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  5 July 1994		Date of mailing of the international search report  22. 07. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Bellingen, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/00321

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 937, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-055086 & JP,A,5 004 810 (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB.) 14 January 1993 see abstract ---	5,9-13
A	DD,A,211 457 (ADW DER DDR) 11 July 1984 cited in the application see claims 1,3,4; figure 1 ---	1,5,7, 9-15
A	FR,A,2 562 902 (ELECTRICITÉ DE FRANCE) 18 October 1985 see page 5 -paragraph 2; claims 1-6 see page 7 ---	9-13,16
A	US,A,4 472 254 (R. L. DOTSON ET AL.) 18 September 1984 see column 2, line 66 - column 3, line 10; figure 1 see column 4, line 51 - line 61 -----	1,3-5,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.  
PCT/EP 94/00321

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8602024	10-04-86	CA-A- 1244526 EP-A- 0195052 JP-T- 62500290 US-A- 4818837 US-E- RE32908 US-A- 4725447	08-11-88 24-09-86 05-02-87 04-04-89 18-04-89 16-02-88
DD-A-292920		NONE	
DD-A-276098		NONE	
DD-A-211457		NONE	
FR-A-2562902	18-10-85	NONE	
US-A-4472254	18-09-84	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/00321

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 B01J12/00 C09C1/48 C01B31/02 B01J19/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C09C C01B B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,86 02024 (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 10. April 1986 siehe Seite 22, Zeile 19 - Zeile 30; Ansprüche 1-3; Abbildung 3 ---	1
A	DD,A,292 920 (VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT) 14. August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3-5 see page 2, second paragraph of description of the invention siehe Beispiel 1 ---	1,4-7, 9-11
A	DD,A,276 098 (VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT) 14. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, Zeile 1 ---	1,9-11, 13-15,17
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen (im Recherchenbericht genannten) Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  5. Juli 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  22. 07. 94
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Van Bellingen, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 937, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-055086 &amp; JP,A,5 004 810 (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB.) 14. Januar 1993 siehe Zusammenfassung ---</p>	5,9-13
A	<p>DD,A,211 457 (ADW DER DDR) 11. Juli 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3,4; Abbildung 1 ---</p>	1,5,7, 9-15
A	<p>FR,A,2 562 902 (ELECTRICITÉ DE FRANCE) 18. Oktober 1985 siehe Seite 5 -Absatz 2; Ansprüche 1-6 siehe Seite 7 ---</p>	9-13,16
A	<p>US,A,4 472 254 (R. L. DOTSON ET AL.) 18. September 1984 siehe Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 10; Abbildung 1 siehe Spalte 4, Zeile 51 - Zeile 61 -----</p>	1,3-5,7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00321

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8602024	10-04-86	CA-A- 1244526	08-11-88
		EP-A- 0195052	24-09-86
		JP-T- 62500290	05-02-87
		US-A- 4818837	04-04-89
		US-E- RE32908	18-04-89
		US-A- 4725447	16-02-88
DD-A-292920		KEINE	
DD-A-276098		KEINE	
DD-A-211457		KEINE	
FR-A-2562902	18-10-85	KEINE	
US-A-4472254	18-09-84	KEINE	